

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 0 月 1 2 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 2 8 9 7 1 5 号

出 願 人

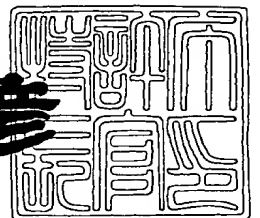
Applicant (s):

株式会社デンソー

1 9 9 9 年 1 1 月 1 2 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 7 8 4 0 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-68000

【提出日】 平成11年10月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明の名称】 ハニカム構造体

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 西村 養

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 伊藤 啓司

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

 【識別番号】 100079142

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 平成10年特許願第339526号

 【出願日】 平成10年11月30日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

特平 1 1 - 2 8 9 7 1 5

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004767

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 SiO_2 : 45~55 重量%, Al_2O_3 : 33~42 重量%, MgO : 12~18 重量%の化学組成よりなるコーゼライトを主成分とする隔壁をハニカム状に設けて多数のセルを形成してなるハニカム構造体において、
上記セルの密度は 600 メッシュ以上であり、かつ、上記隔壁の気孔率は 30 % 以上であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記隔壁の気孔率は、35~80 % であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記隔壁の厚さは $80\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 4】 請求項 1~3 のいずれか 1 項において、上記隔壁の表面の平均粗さ R_z は $1\sim 5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 5】 請求項 1~4 のいずれか 1 項において、上記隔壁の内部に形成された細孔の平均径は、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれか 1 項において、上記ハニカム構造体は、上記隔壁の表面に触媒が担持された触媒担体であることを特徴とするハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、内燃機関の排ガス浄化装置の触媒担体に用いられるコーゼライト製のハニカム構造体、特にセル密度の高いハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来技術】

従来より、排ガス浄化装置の触媒担体としては、図 6、図 7 に示すごとく、コーゼライト等よりなる隔壁 90 をハニカム状に配置して多数のセル 99 を設け

たハニカム構造体 9 が用いられている。そして、このハニカム構造体 9 の隔壁 90 の表面に排ガス浄化用の触媒 8 を担持させることにより、排ガス浄化機能が發揮される。

【0003】

【解決しようとする課題】

ところで、上記排ガス浄化装置においては、近年、さらなる浄化性能の向上および小型化が求められている。

この浄化性能の向上と小型化という 2 つの要求を満足するためには、ハニカム構造体のセル密度の増大（高メッシュ化）、即ち、単位面積あたりに存在するセルの数を増加させることが有効である。これは、セルの表面積を増加して、排ガスと触媒との接触面積を増大させるためである。

【0004】

また、ハニカム構造体の高メッシュ化の効果を發揮させるためには、排ガス通路を十分に確保して圧力損失が生じないようにする必要がある。そのため、触媒担持時にセルの目詰まりが生じないようにする必要がある。しかしながら、600 メッシュ（個／in²）以上の高メッシュハニカム構造体においては、従来の低メッシュ（400 メッシュ以下）のハニカム構造体の場合よりも、触媒担持時にセルの目詰まりが生じ易い。

【0005】

上記触媒の担持は、触媒成分を用いて作製した触媒スラリー（触媒スラリー）をハニカム構造体の隔壁に塗布し、乾燥させることにより行う。このとき、触媒スラリー内の固形分の濃度（以下、スラリー濃度という）が高いほど上記目詰まりが生じやすい。一方、目詰まりを防止するためにスラリー濃度を低下させるという対策も考えられる。しかし、単純に触媒スラリーの低濃度化を図った対策では、1 回の触媒スラリー塗布により担持される触媒量が少なくなりすぎる。それ故、触媒スラリーの塗布回数を大幅に増加させる必要があり、製造コストの増大を招いてしまう。

【0006】

本発明は、かかる従来の問題点を鑑みてなされたもので、600 メッシュ以上

の高いセル密度を有し、かつ、触媒の担持性に優れたハニカム構造体を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】

請求項1に記載の発明は、 SiO_2 : 45~55重量%、 Al_2O_3 : 33~42重量%、 MgO : 12~18重量%の化学組成よりなるコージェライトを主成分とする隔壁をハニカム状に設けて多数のセルを形成してなるハニカム構造体において、

上記セルの密度は600メッシュ以上であり、かつ、上記隔壁の気孔率は30%以上であることを特徴とするハニカム構造体にある。

【0008】

本発明のハニカム構造体においては、上記セル密度を、上記のごとく、600メッシュ以上という高メッシュとする。ここで、上記メッシュは、 1 in^2 面積当たりのセルの数(個数/ in^2)である。このセル密度が600メッシュ未満の場合には、触媒を担持させて排ガス浄化装置を構成した際の浄化性能の大幅な向上が望めない。一方、セル密度は高いほど好ましいが、製造技術等により制限される。

【0009】

また、上記高メッシュ化を図るためには、隔壁の薄肉化が不可欠となる。具体的には、隔壁厚みは $150\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。 $150\mu\text{m}$ を超える場合には、ガスの通過抵抗(圧力損失)が大きくなるおそれがある。そのため、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下がよい。

【0010】

また上記隔壁は、その気孔率、即ち、隔壁の単位体積あたりに存在する中空状の細孔が占める体積の割合が30%以上である。気孔率が30%未満の場合には、触媒の担持性が向上せず、触媒成分を含有する触媒スラリーの塗布工程を多数回繰り返す必要があるという問題がある。一方、気孔率が高すぎる場合には、上記隔壁の強度が低下するという問題がある。

そのため上記気孔率としては、請求項2に記載の発明のように、35~80%

であることが好ましく、更に上限は50%であることがより好ましい。

【0011】

次に、本発明の作用につき説明する。

本発明のハニカム構造体は、上記のごとく、600メッシュ以上という高いセル密度を有していると共に隔壁の気孔率が30%以上である。そのため、上記隔壁に触媒を担持させる場合に、セルの目詰まりの防止と触媒担持量の確保とを同時に行うことができる。

【0012】

即ち、上記隔壁の気孔率を従来の平均的な25%から30%以上に増加させることにより、同一濃度の触媒スラリーを塗布した場合、従来よりも触媒担持量が多くなる。そのため、同一量の触媒担持を行う場合には、スラリー濃度を従来よりも低くすることができる。

【0013】

一方、スラリー濃度が低いほど、セルの目詰まりの発生を少なくすることができる。

それ故、600メッシュ以上という高セル密度化を図った場合でも、上記のごとく隔壁の気孔率を30%以上とすることにより、セルの目詰まりの発生を抑制しつつ、従来と同様の触媒担持量を確保することができる。

【0014】

したがって、本発明によれば、600メッシュ以上の高いセル密度を有し、かつ、触媒の担持性に優れたハニカム構造体を提供することができる。

【0015】

次に、請求項3に記載の発明のように、上記隔壁の厚さは80 μ m以下であることが好ましい。この場合には、隔壁を通過する流体に対する圧損を格段に低下させることができる。

【0016】

また、請求項4に記載の発明のように、上記隔壁の表面の平均粗さR_zは1～5 μ mであることが好ましい。平均粗さR_zが1～5 μ mの範囲外にある場合には、上記隔壁への触媒の密着力が低下するおそれがある。この理由は、触媒成分

として用いられるアルミナ粉の粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内に多く分布するため
あると考えられる。

【0017】

また、請求項5に記載の発明のように、上記隔壁の内部に形成された細孔の平均径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。細孔の平均径が $1 \mu\text{m}$ 未満の場合には上記アルミナ粉が細孔に入らないため密着力が低下するという問題があり、一方、 $10 \mu\text{m}$ を超える場合には隔壁の強度が低下するという問題がある。

【0018】

次に、請求項6に記載の発明のように、上記ハニカム構造体は、上記隔壁の表面に触媒が担持された触媒担体とすることができる。上記触媒としては、例えば、 NO_x 、 CO 、 HC 等を浄化する三元触媒等がある。具体的な成分としては、アルミナ粉と、白金、パラジウムとの混合物等がある。また、この場合のハニカム構造体は、例えば、自動車の排気ガスを浄化する触媒コンバーターにおける触媒担体として適用することができる。

【0019】

上記触媒の担持は、担持される触媒成分等により触媒スラリー濃度の条件は異なるが、例えば、固形分の濃度が45%以下の触媒スラリーを上記隔壁に塗布することにより行うことが好ましい。固形分の濃度（スラリー濃度）が45%を超える場合には、上記600メッシュ以上のセルにおいて目詰まりが生じやすくなるという問題がある。一方、スラリー濃度が低くなりすぎると触媒担持量が減少するので、スラリー濃度の下限値は、40%であることが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかるハニカム構造体につき、図1～図2を用いて説明する。

本例においては、セル密度の異なる5種類のハニカム構造体を作製し、その触媒担持性等を比較した。5種類のうち4種類は本発明品（試料E1～E4）であり、1種類はセル密度が低い比較品（試料C1）である。

【0021】

本発明品である試料E1～E4は、図1に示すごとく、 SiO_2 : 45～55重量%、 Al_2O_3 : 33～42重量%、 MgO : 12～18重量%の化学組成よりなるコーゼライトを主成分とする隔壁10をハニカム状に設けて多数のセル15を形成してなるハニカム構造体1である。

上記セル15の密度は600～1200メッシュであり、かつ、上記隔壁10の気孔率は35%である。本例のセル15の形状は正方形である。

【0022】

以下に、本例のハニカム構造体（試料E1～E4、C1）の製造方法を示す。

まず、ハニカム構造体1の原料となるコーゼライト原材料を準備した。コーゼライト原材料としては、カオリン、水酸化アルミニウム、アルミナ、タルク、カーボン粒子等を含有するものを用いた。また、気孔率の調整は、上記カーボン粒子、カオリン、タルク、水酸化アルミニウム等の含有量を調整することによって行った。

【0023】

上記カーボン粒子は焼成時に焼失することにより、カオリン、タルクは焼成反応過程において成分移動による気孔の形成を促進させることにより、また、上記水酸化アルミニウムは原料中の結晶水が蒸発することにより、細孔形成を促進することができる。

【0024】

次に、上記コーゼライト原材料とバインダとしての水を所定量混練した後、これをハニカム構造体成形用金型を用いてハニカム状に押出成形する。次いで、押出成形されたハニカム状の中間材を乾燥させた後、所定寸法に切断して焼成する。焼成は、約1℃/分の昇温レートで1400℃まで昇温させた後、これを5時間保持し、次いで、室温まで徐冷するという条件で行った。この焼成の後ハニカム構造体1が完成した。

【0025】

得られた試料E1～E4、C1は、いずれも、直径103mm、長さ108mmの寸法を有し、隔壁厚み100μm、気孔率35%である。また、高気孔率で

ありかつ必要な強度を得るために外周部の隔壁を厚くする外周強化構造を採用した。この強化範囲は、ガスの抵抗を抑えるため、3セル以内とした。また、強化した隔壁の厚さは $150\mu\text{m}$ とした。そして、セル密度は、それぞれ、試料C1が400メッシュ、E1が600メッシュ、E2が800メッシュ、E3が1000メッシュ、E4が1200メッシュである。

また、上記隔壁10の表面の平均粗さ R_z は、いずれも $1\sim 5\mu\text{m}$ に調整した。また、隔壁10の内部に形成された細孔の平均径は、いずれも $1\sim 10\mu\text{m}$ に調整した。

【0026】

次に、本例では、各試料に対して、スラリー濃度を変えた触媒スラリーを塗布し、セルの目詰まり数を測定した。担持させた触媒はいわゆる三元触媒であって、白金、パラジウムよりなり、アルミナを介して上記隔壁10に担持させるものである。

触媒スラリーの作製は、触媒成分に水を加えてスラリー化することによって行った。そして、触媒スラリーとしては、触媒成分（固形分）と水との割合を調整することにより、40、45、50、55%の4種類の濃度のものを準備した。

【0027】

次に、容器に蓄えられた各濃度の触媒スラリーに各試料を浸漬して、ディップコーティング法により隔壁の表面に触媒スラリーを塗布した。次いで、乾燥させ、各試料ごとにセルの目詰まり数を測定した。

測定結果を図2に示す。同図は、横軸にセル密度（メッシュ）を、縦軸にセルの目詰まり数をとったものである。

【0028】

同図より知られるごとく、いずれのスラリー濃度においても、セル密度が高いほどセルの目詰まり数が増加することが分かる。一方、スラリー濃度が45%以下の場合には、少なくとも600メッシュまでは目詰まりは発生せず、それ以上のセル密度の場合でも目詰まりは4個以下におさまった。

この結果から、本例のように気孔率が35%の場合には、スラリー濃度を45%以下とすることにより、ほぼセルの目詰まりを防止できることが分かる。

【 0 0 2 9 】

実施形態例 2

本例では、実施形態例 1 における試料 E 1 を基準として、その気孔率を変更させた試料 C 2, E 5 を作製し、これらの触媒担持量比を求めた。

試料 C 2 は、上記コーゼライト原材料におけるカーボン粒子等の含有量を変更し気孔率を 2 5 % に変更した比較品である。また、試料 E 5 は、同様に、上記コーゼライト原材料におけるカーボン粒子等の含有量を変更し気孔率を 5 0 % に変更した本発明品である。これら試料 C 2, E 5 の他の条件は、実施形態例 1 の試料 E 1 と同様である。

【 0 0 3 0 】

次に、試料 E 1, E 5, C 2 に対して、スラリー濃度が 4 0 ~ 5 5 % の触媒スラリーを 1 回塗布し、担持された触媒量の比（触媒担持量比）を求めた。この触媒担持量比は、試料 E 1 にスラリー濃度 5 0 % の触媒スラリーを担持した場合を 1 0 0 として算出した。

測定結果を図 3 に示す。同図は、横軸にスラリー濃度（%）を、縦軸に触媒担持量比をとったものである。

【 0 0 3 1 】

同図より知られるごとく、いずれの気孔率においても、触媒濃度が高くなるほど触媒担持量が多くなることが分かる。

また、触媒濃度が同一の場合には、気孔率が高いほど触媒担持量が多くなることも分かる。

【 0 0 3 2 】

また、同図において、従来品である試料 C 2（気孔率 2 5 %）と、本発明品である試料 E 1（気孔率 3 5 %）とを比較すると、前者に 5 5 % 濃度の触媒スラリーを塗布した場合と後者に 4 0 % 濃度の触媒スラリーを塗布した場合の担持量が同等である。この結果から、気孔率を 2 5 % から 3 5 % に増加させることによって、同一量の触媒を担持するために 1 5 % ものスラリー濃度低下を図ることができるといことが分かる。

【 0 0 3 3 】

即ち、600メッシュ以上という高いセル密度を有するハニカム構造体においては、その隔壁の気孔率を35%以上にすることによって、塗布回数を増大させることなく触媒スラリーの低濃度化を図ることができる。そして、この触媒スラリーの低濃度化によって、実施形態例1に示すごとく、セルの目詰まりを防止することができる。

【0034】

実施形態例3

本例では、実施形態例1における本発明品と同等の仕様であってセル密度を400～1200メッシュの範囲で変更し、さらに隔壁の厚みを0.05～0.175mmの範囲で変更した触媒担持ハニカム構造体を作製し、セル密度及び隔壁厚さに対する、排ガス浄化性能及び圧力損失を評価した。

【0035】

準備したハニカム構造体は、セル密度が、400、600、700、800、1200メッシュの5種類、隔壁厚みが0.05、0.075、0.1、0.125、0.15、0.175mmの6種類、合計30種類である。

これらの気孔率はすべて35%とし、担持させた触媒はすべて三元触媒とした。

【0036】

これらのハニカム構造体の浄化性能は、2000ccのガソリンエンジンを用いて次のように評価した。まず、排気管中の所定の位置に上記の触媒担持ハニカム構造体（以下、単に触媒という）を設置し、その前後のHC、CO、NO_xの総排出量を調査した。そして、触媒通過後の総排出量を通過前の総排出量で割った値を浄化率とし、400セル、0.175mmの場合の浄化率を100とした場合の比率を浄化性能比として求めることにより評価した。

【0037】

評価結果を図4に示す。同図は、横軸に隔壁厚さ（mm）を、縦軸に浄化性能比をとったものである。

同図より知られるごとく、セル密度が高く、かつ、隔壁厚みが薄いほど浄化性能が向上することがわかる。この中でも、特に、セル密度が600メッシュ以上

の場合には、隔壁厚みにかかわらず、400メッシュの場合よりも優れた浄化性能を発揮しうることがわかる。

【0038】

次に、上記ハニカム構造体の圧力損失は、エンジンの排気管中に設置した触媒の前後の差圧を測定し、400メッシュ、0.175mmの場合を差圧を100とした場合の比率を圧力損失比として求めることにより評価した。

【0039】

評価結果を図5に示す。同図は、横軸に隔壁厚さ(mm)を、縦軸に圧力損失比をとったものである。

同図より知られるごとく、セル密度が高く、かつ、隔壁厚みが薄いほど圧力損失が低くなることがわかる。この中でも、特に、セル密度が600メッシュの場合には、隔壁厚みを少なくとも85 μ m以下とすることにより、隔壁厚さが175 μ mの400メッシュの場合よりも優れた圧力損失特性を得ることができることがわかる。

【0040】

なお、上記各実施形態例においては、いずれも、セル形状が4角形(正方形)の場合について示したが、これを変更して6角形とした場合も同様である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施形態例1における、ハニカム構造体の構成を示す説明図。

【図2】

実施形態例1における、セル密度とセルの目詰まり数との関係を示す説明図。

【図3】

実施形態例2における、スラリー濃度と触媒担持量比との関係を示す説明図。

【図4】

実施形態例3における、隔壁厚さと浄化性能比との関係を示す説明図。

【図5】

実施形態例3における、隔壁厚さと圧力損失比との関係を示す説明図。

【図6】

従来例における、ハニカム構造体の構造を示す説明図。

【図 7】

従来例における、隔壁の触媒担持状態を示す説明図。

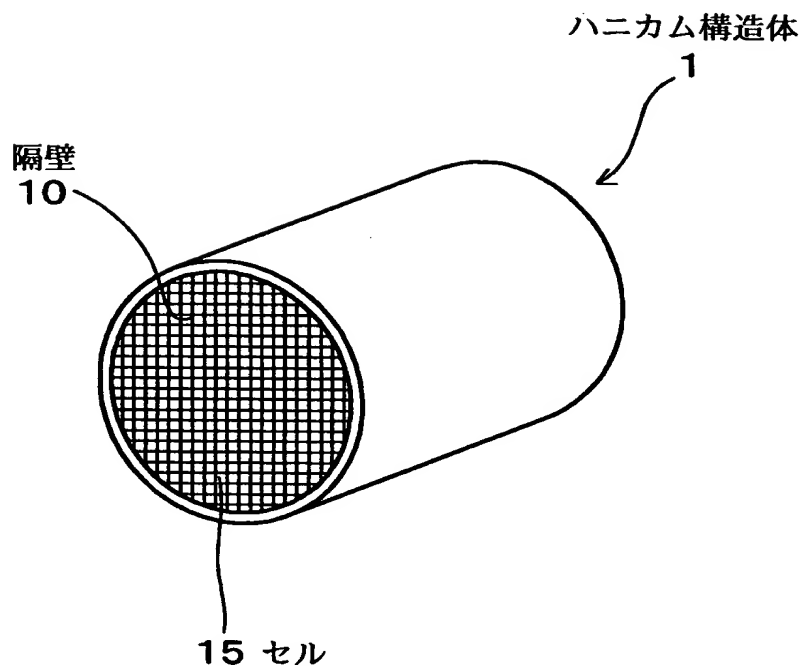
【符号の説明】

- 1 . . . ハニカム構造体,
- 1 0 . . . 隔壁,
- 1 5 . . . セル,
- 8 . . . 触媒,

【書類名】 図面

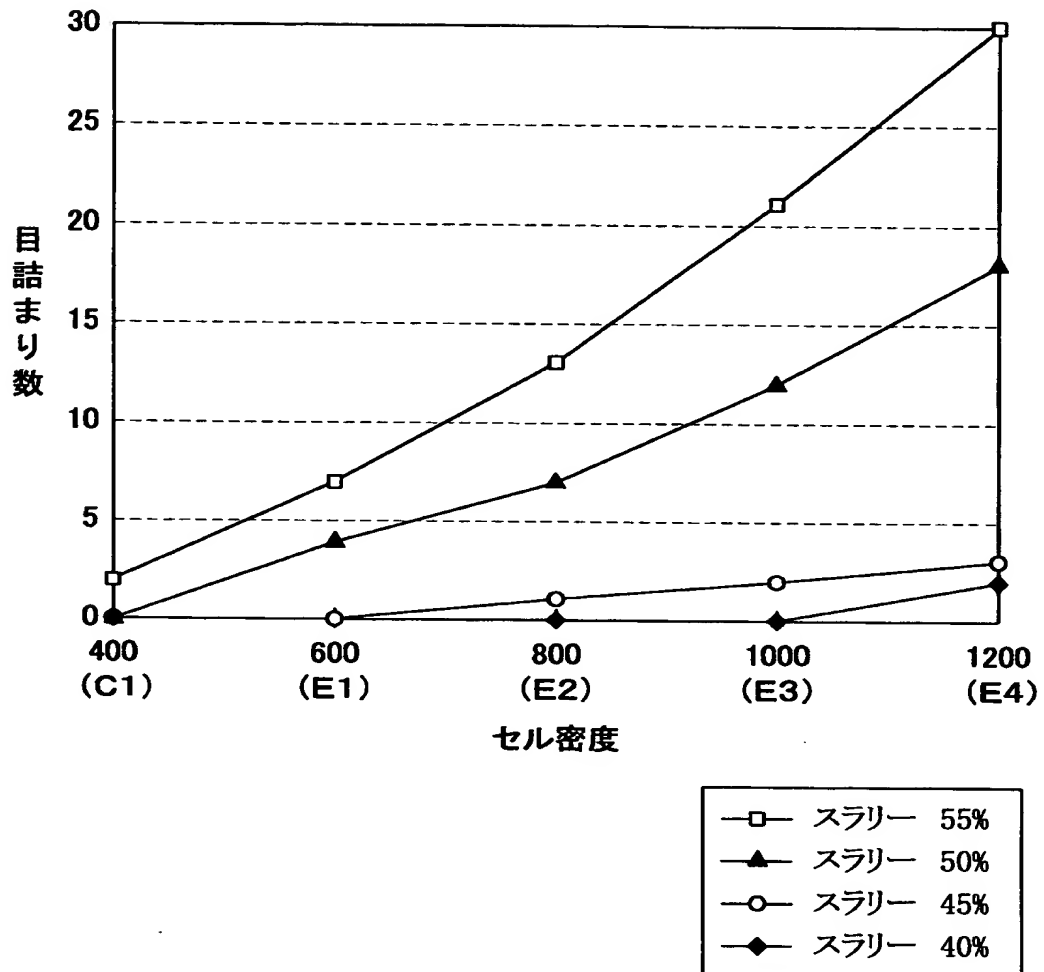
【図 1】

(図 1)



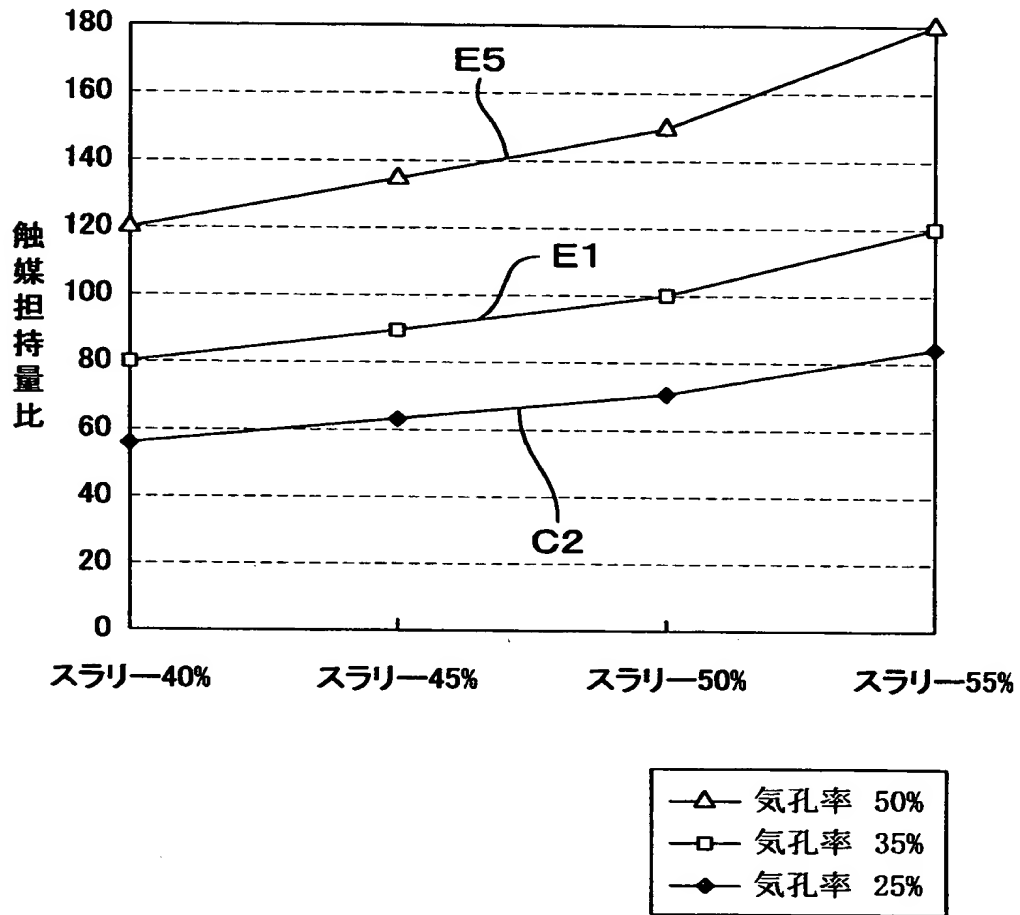
【図 2】

(図 2)



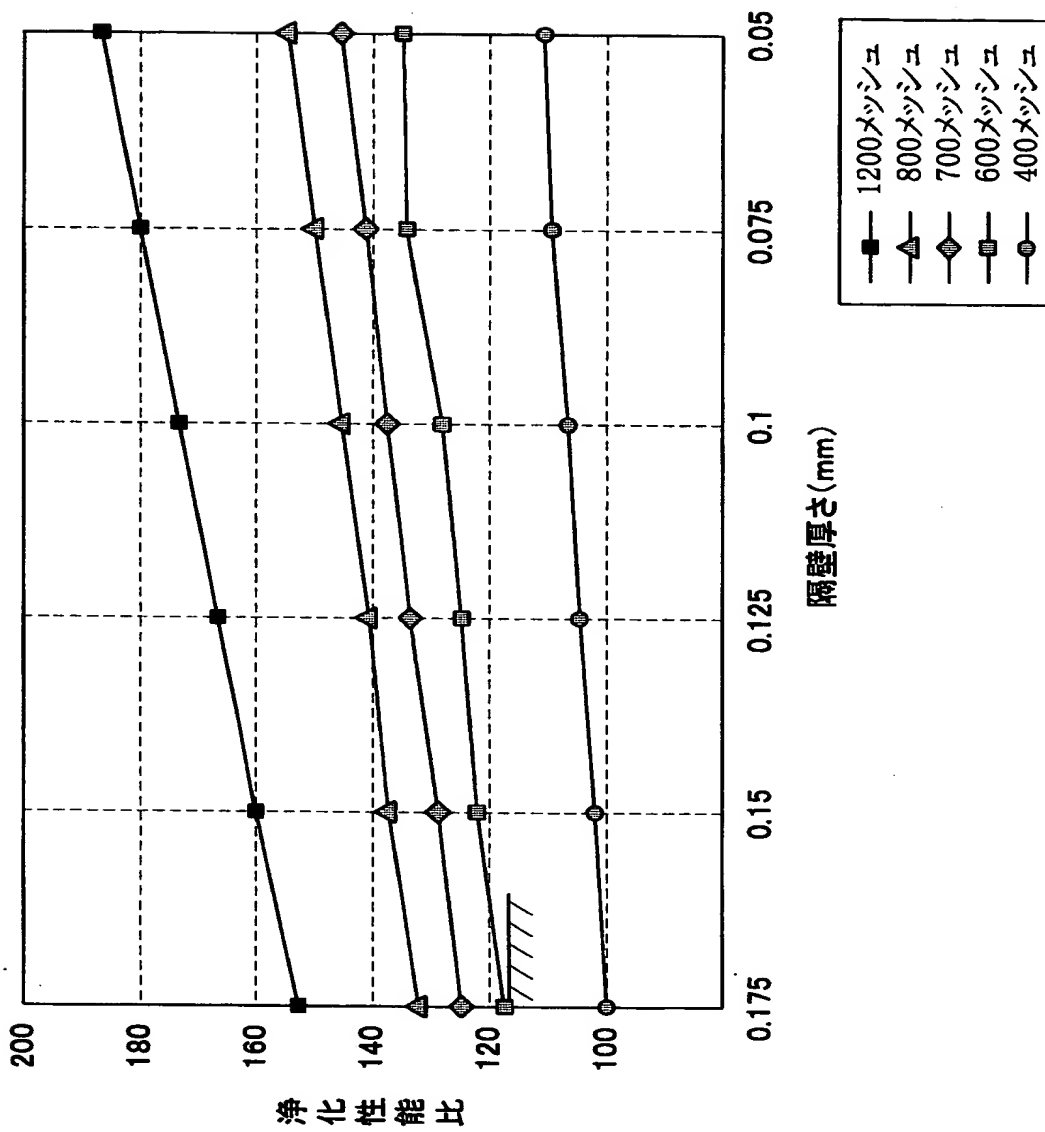
【図 3】

(図 3)



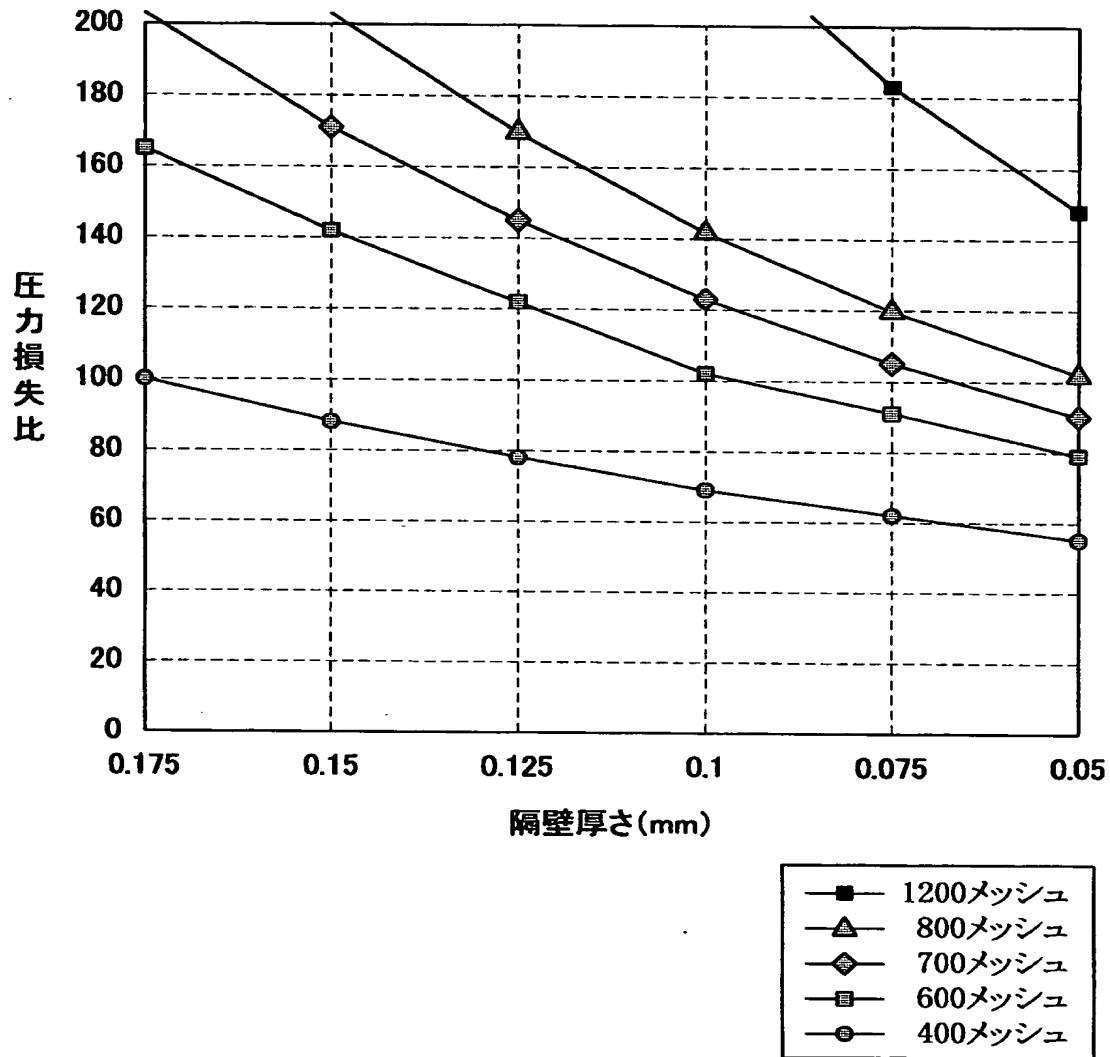
【図 4】

(図 4)



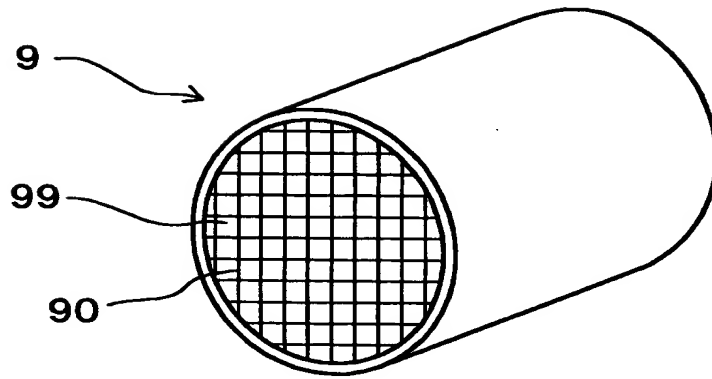
【図5】

(図5)



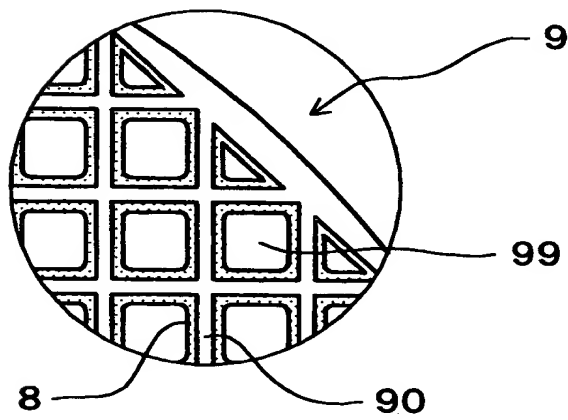
【図 6】

(図 6)



【図 7】

(図 7)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 600メッシュ以上の高いセル密度を有し、かつ、触媒の担持性に優れたハニカム構造体を提供すること。

【解決手段】 SiO_2 : 45～55重量%, Al_2O_3 : 33～42重量%, MgO : 12～18重量%の化学組成よりなるコーゼライトを主成分とする隔壁10をハニカム状に設けて多数のセルを形成してなるハニカム構造体1において、セル15の密度は600メッシュ以上であり、かつ、隔壁10の気孔率は30%以上である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー